

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-045348

(43)Date of publication of application : 16.02.1996

(51)Int.CI.

H01B 3/12
C04B 35/46
H01G 4/12
H01P 7/10

(21)Application number : 06-178617

(71)Applicant : UBE IND LTD

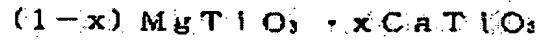
(22)Date of filing : 29.07.1994

(72)Inventor : FUKUDA KOICHI
FUJINAGA MASATAKA
TAKEDA MASATOSHI

(54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a dielectric porcelain composition which has a high dielectric constant, a large no-load Q, and causes little temperature variation at a resonant frequency by having a specific composition of Mg, Ca, Ti and O as main components, and containing BiVO₄ and CuO in a specific proportion as auxiliary components.



CONSTITUTION: This dielectric porcelain composition has main components represented by the formula (X is 0.03 to 0.14) consisting of magnesium, calcium, titanium and oxygen, and contains BiVO₄ and CuO as auxiliary components, the content (a) (wt.%) of BiVO₄ in the main components being not less than 5 and not greater than 15, the content (b) (wt.%) of CuO in the main components being not less than 0.5 and not greater than

5. The dielectric porcelain composition can be used in the fabrication of a dielectric resonator, a dielectric substrate, a layered element or the like by being machined into the appropriate shape and size as necessary or by being molded by doctor-blade method into sheets which are then laminated on electrodes.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A dielectric porcelain constituent characterized by the following It is the dielectric porcelain constituent with which a principal component consists of an empirical formula, magnesium expressed with $MgTiO(1-x)3$ and $xCaTiO3$ (x are 0.03-0.14 among a formula.), calcium, titanium, and oxygen, and is $BiVO4$ as an accessory constituent. And CuO $BiVO4$ to a principal component A content b (% of the weight) of CuO [as opposed to / a content a (% of the weight) is $5 \leq a \leq 15$, and / a principal component] is $0.5 \leq b \leq 5$.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a dielectric porcelain constituent suitable as materials, such as a dielectric resonator.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the small and highly efficient dielectric resonator is called for with integration of a microwave circuit. In the dielectric porcelain constituent used for such a dielectric resonator, it is specific-inductive-capacity epsilon. Large being a thing, that unloaded Q is large, and temperature coefficient tau of resonance frequency Properties, such as a small thing, are demanded.

[0003] As such a dielectric porcelain constituent, it is $MgTiO_3-CaTiO_3$. It is proposed about the dielectric porcelain constituent of a system (JP,60-24070,B). Recently, a laminating chip capacitor, a laminating dielectric resonator, etc. which carried out the laminating of the dielectric porcelain constituent are developed, and the lamination by simultaneous baking with a porcelain constituent and an internal electrode is performed. However, since burning temperature was as high as 1300 degrees C - 1400 degrees C, performing simultaneous baking with an internal electrode had a difficult field, and said dielectric porcelain constituent was limited to materials which bear an elevated temperature as an electrode material, such as palladium (Pd) and platinum (Pt), in order to consider as lamination structure. For this reason, the dielectric porcelain constituent which can carry out simultaneous baking at low temperature 1200 degrees C or less using silver (Ag) cheap as an electrode material, silver-palladium (Ag-Pd), and copper (Cu) is called for.

[0004]

[Objects of the Invention] The objects of this invention are the property which was excellent as a charge of a dielectric resonance equipment, especially a high dielectric constant, and also when unloaded Q is large, has the property that the temperature change of resonance frequency is small and moreover calcinates at low temperature, a degree of sintering is to offer a good dielectric porcelain constituent.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is a dielectric porcelain constituent with which a principal component consists of an empirical formula, magnesium expressed with $MgTiO(1-x)3$ and $xCaTiO_3$ (x are 0.03-0.14 among a formula.), calcium, titanium, and oxygen. And $BiVO$ [as opposed to / contain $BiVO_4$ and CuO as an accessory constituent, and / a principal component]4 It is related with a dielectric porcelain constituent characterized by for a content a (% of the weight) being $5 \leq a \leq 15$, and the content b of CuO to a principal component (% of the weight) being $0.5 \leq b \leq 5$.

[0006] According to this invention, they are empirical formula $(1-x) MgTiO_3$ and $xCaTiO_3$. To a dielectric porcelain constituent expressed, it is $BiVO_4$ as an accessory constituent. And by making CuO contain, low temperature sintering can be carried out, and with a high dielectric constant, unloaded Q can be large and can obtain a dielectric porcelain constituent which has a property that a temperature change of resonance frequency is small.

[0007] If a mole fraction of x exceeds less than 0.03 and 0.14 in this invention, it is temperature coefficient tau of resonance frequency. Since it becomes large, it is CaTiO_3 . A mole fraction is set as the above-mentioned range. Furthermore, BiVO_4 to a principal component When too large, since the content b (% of the weight) of contents a (% of the weight) and CuO stops resonating, as for a content, it is set as the above-mentioned range. Moreover, BiVO_4 And a content of CuO is too small or, in the case of zero, low-temperature baking at 1200 degrees C or less becomes difficult.

[0008] An example of a suitable manufacturing method of a dielectric porcelain constituent of this invention is shown below. Wet blending of a magnesium oxide, a calcium carbonate, and the start raw material of titanium oxide is everywhere carried out with solvents, such as quantum [every] water and alcohol. Then, after removing water, alcohol, etc., it grinds and temporary quenching is carried out at 1000-1200 degrees C for about about 1 to 5 hours to the bottom of an oxygen content gas ambient atmosphere (for example, air ambient atmosphere). Thus, temporary-quenching powder and an accessory constituent BiVO_4 which were obtained And wet blending of the CuO is carried out with solvents, such as alcohol. Then, it grinds, after removing water, alcohol, etc. Furthermore, with an organic binder like polyvinyl alcohol, it mixes, and it dries and grinds, and application-of-pressure molding (pressure 100-1000 kg/cm² degree) is carried out and carried out to homogeneity. A dielectric porcelain constituent expressed with the above-mentioned empirical formula is obtained by calcinating an obtained moldings at 850 degrees C - 1100 degrees C under an oxygen content gas ambient atmosphere like air.

[0009] Thus, an obtained dielectric porcelain constituent can be used as materials, such as a dielectric resonator, a dielectric substrate, and a laminating element, by the lamination by sheet forming and a sheet according to processing or a doctor blade method to a suitable configuration and size by need, and electrode.

[0010] In addition, as a raw material of magnesium, calcium, titanium, a bismuth, vanadium, and copper, a nitrate, a hydroxide, etc. which turn into titanic-acid magnesium temporary-quenching powder, titanic-acid calcium temporary-quenching powder, and vanadium acid bismuth temporary-quenching powder other than MgO , CaCO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 , V_2O_5 , and CuO , and turn into an oxide at the time of baking can be used.

[0011] [Example] An example and the example of a comparison are shown below, and this invention is explained to it still more concretely.
Wet blending of magnesium-oxide powder (MgO), calcium-carbonate powder (CaCO_3), and the titanium oxide powder (TiO_2) was put in and carried out to the ball mill with ethanol for 12 hours so that the presentation ratio (MgTiO_3 / CaTiO_3) of example 1 titanic-acid magnesium and titanic-acid calcium might become 0.96 mols / 0.04 mols. After deintermediation, the solution was ground and carried out temporary quenching at 1000 degrees C under the air ambient atmosphere. Obtained temporary-quenching object, vanadium acid bismuth temporary-quenching powder (BiVO_4) 10wt%, and copper oxide powder (CuO) 1wt% was added, and wet blending was put in and carried out to the ball mill with ethanol for 12 hours. The solution was ground after deintermediation, and the polyvinyl alcohol solution of optimum dose was added to this grinding object, and it fabricated on the pellet of diameter 12mmphi and thickness 4mm after desiccation, and calcinated at 1000 degrees C under the air ambient atmosphere for 2 hours.

[0012] In this way, after processing the obtained porcelain constituent into the magnitude of diameter 7mmphi and thickness abbreviation 3mm, it measured with the dielectric resonance method and asked for the temperature coefficient of the unloaded Q in resonance frequency (6-8GHz), specific inductive capacity, and resonance frequency. The result is shown in a table 2.

[0013] The mixed rate of the titanic-acid magnesium of examples 2-8 and one to example of comparison 6 example 1 and titanic-acid calcium and the addition of an accessory constituent were replaced with the table 1 publication like, and also the dielectric porcelain constituent was manufactured like the example 1, and the property was measured. The result is shown in a table 2.

[0014]

[A table 1]

No	誘電体磁器組成物			焼結温度 °C
	CaTiO ₃ wt%	BiVO ₄ wt%	CuO wt%	
実施例	1 0.04	10	1	1000
	2 0.06	10	1	1000
	3 0.10	10	1	1000
	4 0.14	10	1	1000
	5 0.06	5	1	1100
	6 0.06	15	1	1000
	7 0.06	10	0.5	1000
	8 0.06	10	5	1000
比較例	1 0.02	0	0	1360
	2 0.06	0	0	1360
	3 0.16	0	0	1360
	4 0.06	20	1	1000
	5 0.06	10	10	1000
	6 0.06	1	1	1000

[0015]

[A table 2]

No	電気的特性		
	ϵ_r	Q	τ_f ppm/°C
実施例	1 19.2	620	-45
	2 20.6	500	-30
	3 22.0	400	10
	4 25.0	300	32
	5 20.4	520	-15
	6 20.5	540	-33
	7 20.7	600	-25
	8 20.2	800	-31
比較例	1 18.0	9200	-40
	2 20.6	7300	3
	3 27.0	4100	80
	4 -	-	-
	5 -	-	-
	6 -	-	-

[0016]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is specific-inductive-capacity epsilon. It is large, and no-load Q value is also large, and it is temperature coefficient tau of resonance frequency. A small dielectric porcelain constituent can be offered. Moreover, the dielectric porcelain constituent in which low temperature sintering is possible and the lamination which used Ag, Ag-Pd, Cu, etc. as the internal electrode is possible can be offered.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-45348

(43)公開日 平成8年(1996)2月16日

(51)Int.Cl. H 01 B 3/12 C 04 B 35/46 H 01 G 4/12 H 01 P 7/10	識別記号 3 1 8	序内整理番号 4 1 5	F I	技術表示箇所
--	---------------	-----------------	-----	--------

C 04 B 35/46 F
審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平6-178617

(22)出願日 平成6年(1994)7月29日

(71)出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 福田 晃一
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 藤永 昌孝
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 竹田 将利
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(54)【発明の名称】 誘電体磁器組成物

(57)【要約】

【目的】 比誘電率 ϵ_r が大きく、かつ無負荷Qが大きく、しかも共振周波数の温度係数 τ_f の小さい誘電体磁器組成物を提供するものである。また、低温焼結が可能であり、Ag、Ag-Pd、Cu等を内部電極とした積層化が可能な誘電体磁器組成物を提供するものである。

【構成】 主成分が組成式、 $(1-x) \text{MgTiO}_3 \cdot x \text{CaTiO}_3$ (式中、xは0.03~0.14である。)で表されるマグネシウム、カルシウム、チタンおよび酸素からなる誘電体磁器組成物であり、かつ副成分として BiVO_4 および CuO を含有し、主成分に対する BiVO_4 の含有量a(重量%)が $5 \leq a \leq 15$ であり、また主成分に対する CuO の含有量b(重量%)が $0.5 \leq b \leq 5$ である誘電体磁器組成物。

BEST AVAILABLE COPY

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分が組成式、 $(1-x) \text{MgTiO}_3 \cdot x \text{CaTiO}_3$ (式中、 x は0.03~0.14である。)で表されるマグネシウム、カルシウム、チタンおよび酸素からなる誘電体磁器組成物であり、かつ副成分として BiVO_4 および CuO を含有し、主成分に対する BiVO_4 の含有量 a (重量%) が $5 \leq a \leq 15$ であり、また主成分に対する CuO の含有量 b (重量%) が $0.5 \leq b \leq 5$ であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、誘電体共振器等の材料として好適な誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来技術およびその問題点】 近年、マイクロ波回路の集積化に伴い、小型で高性能な誘電体共振器が求められている。このような誘電体共振器に使用される誘電体磁器組成物には、比誘電率 ϵ_r が大きいこと、無負荷Qが大きいこと、共振周波数の温度係数 τ_f が小さいこと等の特性が要求されている。

【0003】 このような誘電体磁器組成物として、 $\text{MgTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ 系の誘電体磁器組成物について提案 (特公昭60-24070号公報) されている。最近、誘電体磁器組成物を積層した積層チップコンデンサ、積層誘電体共振器等が開発されており、磁器組成物と内部電極との同時焼成による積層化が行われている。しかしながら、前記誘電体磁器組成物は焼成温度が1300°C~1400°Cと高いため内部電極との同時焼成を行うことは困難な面があり、積層化構造とするためにには電極材料として高温に耐えるパラジウム (Pd) や白金 (Pt) 等の材料に限定されていた。このため、電極材料として安価な銀 (Ag)、銀-パラジウム (Ag-Pd)、銅 (Cu) を使用して1200°C以下の低温で同時焼成できる誘電体磁器組成物が求められている。

【0004】

【発明の目的】 本発明の目的は、誘電体共振器材料として優れた特性、特に高誘電率で、無負荷Qが大きく、共振周波数の温度変化が小さいという特性を有し、しかも低温で焼成した場合にも焼結性が良好な誘電体磁器組成物を提供することにある。

【0005】

【問題点を解決するための手段】 本発明は、主成分が組成式、 $(1-x) \text{MgTiO}_3 \cdot x \text{CaTiO}_3$ (式中、 x は0.03~0.14である。)で表されるマグネシウム、カルシウム、チタンおよび酸素からなる誘電体磁器組成物であり、かつ副成分として BiVO_4 および CuO を含有し、主成分に対する BiVO_4 の含有量 a (重量%) が $5 \leq a \leq 15$ であり、また主成分に対する CuO の含有量 b (重量%) が $0.5 \leq b \leq 5$ である。

ことを特徴とする誘電体磁器組成物に関する。

【0006】 本発明によれば、組成式 $(1-x) \text{MgTiO}_3 \cdot x \text{CaTiO}_3$ で表される誘電体磁器組成物に、副成分として BiVO_4 および CuO を含有させることにより、低温焼結でき、かつ高誘電率で、無負荷Qが大きく、共振周波数の温度変化が小さいという特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0007】 本発明において、 x のモル分率が0.03未満または0.14を越えると、共振周波数の温度係数 τ_f が大きくなるので、 CaTiO_3 のモル分率は上記範囲に設定される。さらに、主成分に対する BiVO_4 の含有量 a (重量%) および CuO の含有量 b (重量%) が過度に大きい場合には、共振しなくなるため含有量は上記範囲に設定される。また、 BiVO_4 および CuO の含有量が過度に小さいかゼロの場合には、120°C以下での低温焼成が困難になる。

【0008】 本発明の誘電体磁器組成物の好適な製造法の一例を次に示す。酸化マグネシウム、炭酸カルシウムおよび酸化チタンの出発原料を各所定量ずつ水、アルコール等の溶媒と共に湿式混合する。練いて、水、アルコール等を除去した後、粉碎し、酸素含有ガス雰囲気 (例えば空気雰囲気) 下に1000~1200°Cで約1~5時間程度仮焼する。このようにして得られた仮焼粉と副成分 BiVO_4 および CuO を、アルコール等の溶媒と共に湿式混合する。練いて、水、アルコール等を除去した後、粉碎する。更に、ポリビニルアルコールの如き有機バインダと共に混合して均質にし、乾燥、粉碎、加圧成型 (圧力100~1000Kg/cm²程度) する。得られた成形物を空気の如き酸素含有ガス雰囲気下に850°C~1100°Cで焼成することにより上記組成式で表される誘電体磁器組成物が得られる。

【0009】 このようにして得られた誘電体磁器組成物は、必要により適当な形状およびサイズに加工、あるいはドクターブレード法等によるシート成形およびシートと電極による積層化により、誘電体共振器、誘電体基板、積層素子等の材料として利用できる。

【0010】 なお、マグネシウム、カルシウム、チタン、ビスマス、バナジウム、銅の原料としては、 MgO 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 CuO の他に、チタン酸マグネシウム仮焼粉、チタン酸カルシウム仮焼粉、バナジン酸ビスマス仮焼粉、あるいは焼成時に酸化物となる硝酸塩、水酸化物等を使用することができる。

【0011】

【実施例】 以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

チタン酸マグネシウムとチタン酸カルシウムとの組成比率 ($\text{MgTiO}_3 / \text{CaTiO}_3$) が0.96モル/0.04モルとなるように、酸化マグネシウム粉末 (M

3
gO)、炭酸カルシウム粉末 (CaCO₃) および酸化チタン粉末 (TiO₂) をエタノールと共にボールミルに入れ、12時間湿式混合した。溶液を脱媒後、粉碎し、空気雰囲気下1000°Cで仮焼した。得られた仮焼物とバナジン酸ビスマス仮焼粉末 (BiVO₄) 10wt% および酸化銅粉末 (CuO) 1wt% を添加しエタノールと共にボールミルに入れ、12時間湿式混合した。溶液を脱媒後、粉碎し、この粉碎物に適量のポリビニルアルコール溶液を加えて乾燥後、直径1.2mmφ、厚み4mmのペレットに成形し、空気雰囲気下において1000°Cで2時間焼成した。

【0012】こうして得られた磁器組成物を直径7mmφ、厚み約3mmの大きさに加工した後、誘電共振法によって測定し、共振周波数 (6~8GHz) における無負荷Q、比誘電率および共振周波数の温度係数を求めた。その結果を表2に示す。

【0013】実施例2~8および比較例1~6

実施例1のチタン酸マグネシウムとチタン酸カルシウムの混合割合と副成分の添加量とを表1記載のように代えた他は、実施例1と同様にして誘電体磁器組成物を製造し、特性を測定した。その結果を表2に示す。

【0014】

【表1】

No	誘電体磁器組成物			焼結温度 °C
	CaTiO ₃ wt%	BiVO ₄ wt%	CuO wt%	
実 施 例	1 0.04	10	1	1000
	2 0.06	10	1	1000
	3 0.10	10	1	1000
	4 0.14	10	1	1000
	5 0.06	5	1	1100
	6 0.06	15	1	1000
	7 0.06	10	0.5	1000
	8 0.06	10	5	1000
比 較 例	1 0.02	0	0	1360
	2 0.06	0	0	1360
	3 0.16	0	0	1360
	4 0.06	20	1	1000
	5 0.06	10	10	1000
	6 0.06	1	1	1000

【0015】

【表2】

No	電気的特性		
	ϵ_r	Q	τ_f ppm/°C
実 施 例	1 18.2	620	-45
	2 20.6	500	-30
	3 22.0	400	10
	4 25.0	300	32
	5 20.4	520	-15
	6 20.5	540	-33
	7 20.7	600	-25
	8 20.2	800	-31
比 較 例	1 18.0	9200	-40
	2 20.6	7300	3
	3 27.0	4100	80
	4 -	-	-
	5 -	-	-
	6 -	-	-

【0016】

【発明の効果】本発明によれば、比誘電率 ϵ_r が大きく、かつ無負荷Q値も大きく、共振周波数の温度係数 τ_f の小さい誘電体磁器組成物を提供することができる。また、低温焼結が可能であり、Ag、Ag-Pd、Cu 等を内部電極とした積層化が可能な誘電体磁器組成物を提供することができる。